

M/38212 - 0

(2)

Nicht identifiziert wurde die Offenlegungsschrift 1643667. Es existiert nur ein Eintrag in der Datenbank INPADOC

LEVEL 1

AN 3198914 INPADOC
DT Patent
PIT DEA DOCUMENT LAID OPEN/PATENT (FIRST PUBL.)
PI DE 1643667 A 19710624
AI DE 1967-B94771 A 19671003
PRAI DE 1967-B94771 A 19671003
AIT DEA patent application
PRAIT DEA patent application

LEGAL STATUS

AN 3198914 INPADOC
19671003 DEAE A DOMESTIC APPLICATION (PATENT APPLICATION)
DE 1967-B94771 A 19671003

DE 1 643 667

Abs: Process for prepn. of the mono-zinc-salt of hydroxymethanesulfinic acid or its hydrate by twice reacting the sodium salt of the acid with zinc nitrate in aqueous soln. From an aqueous soln. of sodium salt of hydroxymethanesulfinic acid and zinc nitrate, the latter and its corresponding sodium salt are better soluble than the hydrate of the mono-zinc-salt of hydroxymethanesulfinic acid, the hydrate of the formed mono-zinc-salt of hydroxymethanesulfinic acid is pptd. by cooling and converted in known ways into the anhydrous mono-zinc-salt.

M/38212-03

(2)

⑤

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 12 o, 23/03

A
P
A

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1 643 667

Aktenzeichen: P 16 43 667.2 (B 94771)

Anmeldetag: 3. Oktober 1967

Offenlegungstag: 24. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfonsäure oder dessen Hydrates

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Weiß, Günther, Dr., 6706 Wachenheim; Weller, Heinz, Dr., 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 1. 9. 1969

DT 1 643 667

2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure oder dessen Hydrats durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes dieser Säure mit einem Zinksalz in wässrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure und eines Zinksalzes, welches selbst und dessen entsprechendes Natriumsalz leichter löslich sind als das Hydrat des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure, durch Kühlen das Hydrat des entstehenden Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure abscheidet und abtrennt und gegebenenfalls das Hydrat in an sich bekannter Weise in das wasserfreie Monozinksalz überführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Umsetzung Zinknitrat verwendet.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

He

Unsere Zeichen: O.Z. 25 144 Ste/D

Ludwigshafen am Rhein, 2. Oktober 1967

Verfahren zur Herstellung des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure oder dessen Hydrates

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure oder dessen Hydrates aus dem Natriumsalz.

Neben dem im großtechnischen Maßstab hergestellten Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure haben auch einige andere Salze dieser Säure, insbesondere das Monozinksalz, große technische Bedeutung auf dem Färberei- und Bleichgebiet erlangt.

Es ist aus der US-Patentschrift 2 223 886 bekannt, das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure durch Umsetzung mit Zinkfluorosilicat in wäßriger Lösung nach folgender Reaktionsgleichung in das Monozinksalz zu überführen:



Bei diesem Verfahren wird das entstandene schwer lösliche Natriumfluorosilicat durch Filtration abgetrennt. Das Monozinksalz der Hydroxymethansulfinsäure muß anschließend auf umständliche Weise aus dem Filtrat isoliert werden. Aus diesem Grunde und wegen der Verwendung von teurem Zinkfluorosilicat sowie wegen des anfallen-

den schwer verwendbaren Natriumfluorosilicats ist das Verfahren mit hohen Kosten verbunden. Außerdem müssen bei dem Verfahren besondere Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden, da die Salze der Hexafluorokieselsäure sehr giftig sind.

Daher bestand Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure, das sich bei mindestens gleichem technischem Erfolg einfacher und mit geringeren Kosten ausführen läßt.

Es wurde nun gefunden, daß sich das Monozinksalz der Hydroxymethansulfinsäure oder dessen Hydrat durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes dieser Säure mit einem Zinksalz in wäßrigem Medium vorteilhaft herstellen läßt, wenn man aus einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure und eines Zinksalzes, welches selbst und dessen entsprechendes Natrium Salz leichter löslich sind als das Hydrat des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure, durch Kühlen das Hydrat des entstehenden Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure abscheidet und abtrennt und gegebenenfalls das Hydrat in an sich bekannter Weise in das wasserfreie Monozinksalz überführt.

Das Endprodukt wird nach dem neuen Verfahren in sehr guten Ausbeuten erhalten.

Für das Verfahren der Erfindung kommen Zinksalze in Betracht, deren Anion sowohl mit dem Zink- als auch mit dem Natriumkation ein in Wasser leichter lösliches Salz als das Hydrat des Monozink-

salzes der Hydroxymethansulfinsäure bildet. Geeignete Zinksalze sind beispielsweise Zinkacetat, -nitrat, -bromid, -jodid, -chlorat. Bevorzugt wird das Zinknitrat verwendet.

Als Lösungsmittel wendet man für die Umsetzung zweckmäßig Wasser allein an. Man kann auch Mischungen von Wasser und wasserlöslichen organischen Flüssigkeiten, wie niederen Alkoholen verwenden, doch wird das Verfahren hierdurch im allgemeinen weniger wirtschaftlich.

Entsprechend der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung setzt man zweckmäßig je Grammatom Zink des Zinksalzes 2 Mol hydroxymethansulfinsaures Natrium ein. Ein geringer Überschuß eines der beiden Ausgangsstoffe, z. B. von etwa 10 bis 20 Mol.%, stört jedoch nicht. Die Ausgangsstoffe werden zweckmäßig in solcher Menge angewandt, daß die Konzentration des entstandenen Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure in der Lösung 2,5 bis 4, vorzugsweise 3 bis 3,5 Mol/l beträgt. Arbeitet man bei niedrigerer Konzentration, so erhält man geringere Ausbeuten. Bei Anwendung einer höheren Konzentration kann sich die Zeit für die Auskristallisation des Endprodukts verlängern.

Zur Herstellung der Lösung der Ausgangsstoffe kann man diese getrennt auflösen und die getrennten Lösungen anschließend im geeigneten Verhältnis vereinigen. Zweckmäßig stellt man die Lösung der Ausgangsstoffe jedoch im selben Reaktionsgefäß her, wozu man die beiden Ausgangsstoffe gleichzeitig oder nacheinander lösen kann.

Bei dem Verfahren der Erfindung arbeitet man im allgemeinen bei einem p_H -Wert von 1 bis 4, insbesondere von 1,5 bis 3, den man zweckmäßig durch Zugabe einer Säure, deren Natrium- und Zinksalz leichter löslich sind als das Hydrat des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure, einstellt. Vorzugsweise verwendet man zum Ansäuern die dem als Ausgangsstoff eingesetzten Zinksalz zugrunde liegende Säure, z.B. Salpetersäure bei der Verwendung von Zinknitrat als Ausgangsstoff.

Zur Stabilisierung der in der Reaktionslösung enthaltenen Salze der Hydroxymethansulfinsäure gibt man der Lösung gegebenenfalls Formaldehyd zu.

Die Ausgangsstoffe löst man im allgemeinen bei Temperaturen von 35 bis 70°C, vorzugsweise bei 40 bis 60°C. Den Lösevorgang beschleunigt man zweckmäßig durch mechanisches Bewegen des Gemenges aus Ausgangsstoffen und Wasser, beispielsweise durch Rühren.

Zur Auskristallisation des Hydrates des Monozinksalzes der Hydroxymethansulfinsäure kühlt man die Lösung vorzugsweise auf Temperaturen von etwa 10 bis 30°C ab, wobei die Abscheidung des Hydrats durch keimbildungsfördernde Maßnahmen, wie Rühren, Schütteln, Verwendung von Gefäßen mit rauhen Oberflächen, insbesondere durch Zugabe von Hydratkristallen als Impfkristalle, gefördert werden kann. Die Auskristallisation des Hydrats ist je nach der Kristallisationstemperatur und der Anwendung von keimbildungsfördernden Maßnahmen im allgemeinen nach etwa 2 bis 5 Stunden beendet.

Die Abtrennung des Niederschlags erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Absaugen oder Abzentrifugieren.

Das Hydrat kann gegebenenfalls in an sich bekannter Weise in die wasserfreie Verbindung übergeführt werden, z.B. durch direkte Trocknung, zweckmäßig im Vakuum, oder durch Behandlung mit wasser-entziehenden organischen Flüssigkeiten, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetonitril.

Beispiel

Zu einer Lösung von 227 g Zinknitrat in 320 g Wasser fügt man unter Rühren 370 g hydroxymethansulfinsaures Natrium ($\text{NaSO}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) zu. Durch Erwärmen auf 50°C wird eine klare Lösung erhalten. Anschließend wird darin durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure ein pH -Wert von 2,0 eingestellt. Beim Abkühlen beginnt bei etwa 28°C hydroxymethansulfinsaures Zink als Hydrat auszukristallisieren. Zur Vervollständigung der Abscheidung wird 3 Stunden bei einer Temperatur zwischen 15 und 25°C nachgerührt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhält man 450 g feuchtes Produkt, welches 1,07 Mol Monosinksalz der Hydroxymethansulfinsäure als Hydrat enthält, entsprechend einer Ausbeute von 89,1 % der Theorie.